

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

**0 378 015  
A1**

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 89403127.7

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C08J 5/18**

(22) Date de dépôt: 14.11.89

(30) Priorité: 25.11.88 FR 8815441

(43) Date de publication de la demande:  
18.07.90 Bulletin 90/29

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(71) Demandeur: **ATOCHEM**  
4 & 8, Cours Michelet La Défense 10  
F-92800 Puteaux(FR)

(72) Inventeur: **Flesher, Joseph Richard c/o Neci**  
**Sullivan Hall**  
92 Ethan Allen Avenue  
Winooski VT 05446(US)

(54) **Film élastomère thermoplastique perméable à la vapeur d'eau à base de polyétheresteramide, son procédé de fabrication et articles comprenant un tel film.**

(57) La présente invention concerne un film en matière polymère de type élastomère thermoplastique perméable à la vapeur d'eau, son procédé de fabrication.

Le film conforme à l'invention est à base de polyétheresteramide, et de préférence de polyéther bloc amide.

L'invention a également pour objets des articles comprenant un tel film et pouvant notamment entrer en contact avec le corps humain.

**EP 0 378 015 A1**

# FILM ELASTOMERE THERMOPLASTIQUE PERMEABLE A LA VAPEUR D'EAU A BASE DE POLYETHERESTERAMIDE, SON PROCEDE DE FABRICATION ET ARTICLES COMPRENANT UN TEL FILM

La présente invention a pour objet un film de type élastomère thermoplastique, perméable à la vapeur d'eau ainsi qu'à de nombreux gaz.

Dans tout ce qui suit, sous la dénomination film et selon la définition qu'en donne Modern Plastics Encyclopedia, on entend une section plane dont l'épaisseur est très faible par rapport à la longueur et la largeur.

On considère que l'épaisseur d'un film est en général inférieur à 250  $\mu\text{m}$ .

Dans le brevet européen publié sous le n° 46 071, on a décrit un film perméable à la vapeur d'eau consistant en un mélange de polyuréthane et d'un polymère incompatible avec le polyuréthane, tel que le polystyrène.

Dans le brevet européen publié sous le n° 141 592, on a proposé un film perméable à la vapeur d'eau et constitué par un mélange de polymères incompatibles à base de copolymère éthylène - acétate de vinyle et de polymère vinylique.

Dans le brevet européen publié sous le n° 52 915, on a décrit un film de polyuréthane non-poreux et perméable aux gaz.

Or la perméabilité aux gaz et en particulier à la vapeur d'eau de ces films n'est pas très satisfaisante et ce notamment pour les films de faible, voire de très faible épaisseur.

Le film mis au point par la demanderesse présente, à épaisseur égale, une perméabilité à la vapeur d'eau améliorée par rapport aux films mentionnés ci-dessus et ses propriétés restent très satisfaisantes pour de faibles épaisseurs.

Le film conforme à l'invention est en matière polymère de type élastomère thermoplastique à base de polyétheresteramide.

Par polyétheresteramides, on entend aussi bien les polyétheresteramides statistiques (c'est-à-dire formés par l'enchaînement aléatoire des divers constituants monomères) que les polyétheresteramides séquencés c'est-à-dire formés de blocs présentant une certaine longueur de chaîne de leurs divers constituants.

Les polyétheresteramides sont le produit de la copolycondensation de séquences polyamides à extrémités réactives avec des séquences polyéthers à extrémités réactives, telles que entre autres :  
séquences polyamides à fins de chaîne dicarboxyliques avec des séquences polyétherdiols.

De tels produits ont été décrits par exemple dans les brevets français n° 74 18913 et 77 26678 dont le contenu doit être ajouté à la présente description ainsi que dans les demandes de brevet EP 25 288, J 60-063225 et J 63-301223.

La masse moléculaire moyenne en nombre de ces séquences polyamides est généralement comprise entre 500 et 10 000 et plus particulièrement entre 600 et 5 000. Les séquences polyamides des polyétheresteramides sont formées de préférence de polyamide 6, 6.6, 6.12, 11, 12 ou 12.12 (PA-6, PA-6.6, PA-6.12, PA-11, PA-12, PA-12,12) ou de copolyamides résultant de la polycondensation de leurs monomères.

La masse moléculaire moyenne en nombre des polyéthers est comprise généralement entre 200 et 6 000 et plus particulièrement entre 600 et 3 000.

Les séquences polyéthers consistent de préférence en polytétraméthylène glycol (PTMG), polypropylène glycol (PPG), ou polyéthylène glycol (PEG), homo- ou copolymérisés.

La viscosité inhérente des polyétheresteramides est avantageusement comprise entre 0,8 et 2,05.

La viscosité inhérente est mesurée dans le métacrésol à 20° C avec une concentration initiale de 0,5 g pour 100 g de métacrésol. Elle est exprimée en  $\text{dl g}^{-1}$ .

Les polyétheresteramides selon l'invention peuvent être formés de 5 à 85 % en poids de polyéther, et de 95 à 15 % en poids de polyamide, et de préférence de 20 à 85 % en poids de polyéther et de 80 à 15 % en poids de polyamide.

Parmi les polyétheresteramides qui conviennent pour l'invention, la demanderesse a remarqué que certains étaient particulièrement perméables à la vapeur d'eau : ce sont les polyéther bloc amides dont les séquences polyéthers contiennent du PEG, homo- ou copolymérisé, et de manière préférentielle ceux dont les séquences polyamides dérivent de PA-12, PA-11, PA-12,12, homo- ou copolymérisés, tels que par exemple le co-PA-6,12.

Le mélange de matière polymère qui constitue le film selon l'invention à base de polyétheresteramide peut éventuellement contenir des charges organiques ou minérales.

A titre d'exemples de charges, on peut citer notamment la silice, l'oxyde de titane.

Le mélange peut également contenir divers additifs tels que agents anti-UV, agents démoulants, modifiants choc... ainsi que des colorants ou pigments.

On peut ajouter jusqu'à 60 % du poids total du film de charges et/ou additifs divers.

Les films conformes à l'invention particulièrement préférés par la demanderesse sont ceux dont la  
 5 reprise à l'humidité, (mesurée par immersion dans l'eau d'une éprouvette de dimensions 1,6 X 40 X 170 mm à 23 ° C pendant 24 heures) est inférieure à 120 % du poids initial de l'éprouvette avant immersion, de préférence inférieure à 110 % et avantageusement inférieure à 50 %.

La mise en forme de film du mélange décrit ci-dessus peut s'effectuer selon tout procédé d'extrusion connu tel que l'extrusion-calandrage à plat, l'extrusion-plaxage, l'extrusion-soufflage. On peut traiter ledit  
 10 mélange à l'état fondu dans une extrudeuse mono- ou double-vis.

En général, la température d'extrusion est comprise entre 190 et 220 ° C, et de préférence entre 200 et 210 ° C.

Comme écrit plus haut, les films ont une épaisseur inférieure à environ 250 µm.

L'épaisseur des films conformes à l'invention peut être avantageusement comprise entre 8 et 150 µm  
 15 et de préférence comprise entre 8 et 100 µm et mieux entre 8 et 60 µm.

Les films à base de polyétheresteramide conformes à l'invention présentent de bonnes propriétés mécaniques, physiques et chimiques.

Parmi les propriétés qu'offrent les films selon l'invention, on peut notamment citer :

- la souplesse et la résistance au choc à basse température,
- 20 - de bonnes propriétés dynamiques,
- la grande facilité de mise en oeuvre,
- la bonne aptitude à recevoir des charges et additifs divers,
- et la perméabilité à la vapeur d'eau et à de nombreux gaz.

Les films de faible épaisseur (inférieure à 60 µm) présentent non seulement de bonnes propriétés de  
 25 perméabilité à la vapeur d'eau mais aussi de bonnes propriétés physiques et chimiques, et notamment mécaniques.

Ils sont particulièrement préférés dans le cadre de la présente invention car ils permettent une économie de matière non négligeable par rapport aux autres films, par exemple à base de polyuréthane qui, à perméabilité égale, ont une épaisseur plus grande.

30 Toutes les propriétés énumérées plus haut rendent possible l'utilisation des films à base de polyétheresteramide conformes à l'invention dans de nombreuses applications et notamment pour des articles et objets pourvus de tel(s) film(s) destinés au contact avec le corps humain ou animal.

Les films selon l'invention sont avantageusement utilisés dans la fabrication de vêtements et/ou de chaussures, notamment destinés à des activités de sport et de loisirs.

35 Les films peuvent être collés sur des supports tel que tissu, cuir, matière plastique..., par exemple à chaud, ou à l'aide d'un agent de collage approprié. Les films ainsi collés peuvent être placés soit à l'intérieur du vêtement ou de la chaussure, soit à l'extérieur.

On peut également intercaler les films conformes à l'invention entre des couches de matériaux identiques ou non ; dans ce cas, les films peuvent rester libres ou être collés tel qu'indiqué ci-dessus à l'un  
 40 et/ou l'autre des matériaux.

Les films conformes à l'invention conviennent avantageusement pour des usages médicaux.

Ils sont particulièrement adaptés pour l'élaboration de pansements adhésifs ou non, de compresses... ainsi que pour le linge utilisé dans les blocs opératoires.

Ces films peuvent également intervenir dans la fabrication des supports matériels de médicaments  
 45 curatifs ou préventifs administrés par voie trans-cutanée. Dans ce cas, les principes actifs peuvent être incorporés dans le film lors de sa mise en forme.

Les films selon l'invention sont employés de façon avantageuse pour la fabrication de sièges et plus particulièrement de sièges automobiles.

On peut, par exemple, lors de la fabrication du siège automobile, plaquer le tissu ou revêtement  
 50 superficiel contre le moule puis le recouvrir d'un film selon l'invention avant de remplir de mousse l'intérieur du moule ce qui a pour effet de bien plaquer ledit film contre le tissu ou revêtement superficiel.

Les films conformes à l'invention peuvent également être utilisés de façon avantageuse dans le domaine du bâtiment.

On peut, par exemple, placer de tels films sous les matériaux de couverture et sur toute la surface du  
 55 toit afin de permettre l'élimination de l'humidité du bâtiment et d'augmenter l'étanchéité du toit, sans pour autant que le film retienne ladite humidité.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

EXEMPLE 1

A. Dans une extrudeuse, on introduit des granulés de polyétherestéramide.

L'ensemble est porté à une température comprise entre 190 et 220 °C.

5 En sortie de filière, on obtient un film à base de polyétherestéramide d'épaisseur égale à environ 55  $\mu\text{m}$ .

Le polyétherestéramide utilisé est obtenu par copolycondensation de séquences de polyamide 12  $\alpha, \omega$  dicarboxylées de  $\overline{Mn} = 600$ , et de séquences de polytétraméthylène glycol  $\alpha, \omega$  dihydroxylées de  $\overline{Mn} = 2000$

10 Le polyétherestéramide est constitué de 23% en poids de séquences de PA-12 et de 77 % en poids de séquences de PTMG.

On teste la perméabilité à la vapeur d'eau du film décrit ci-dessus à 22 °C  $\pm$  2 °C et à 38 °C  $\pm$  1 °C selon le test suivant, mis au point par la demanderesse.

15 Dans le film ainsi obtenu, on découpe un disque de diamètre inférieur ou égal à 10 cm dont on calcule la surface S.

Le disque est ensuite placé sur un support ajustable à l'intérieur d'une enceinte étanche dont on maintient constants le taux d'hygrométrie (100 % d'humidité relative) et la température  $\theta$  avec  $\theta = 22^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  et  $\theta = 38^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ .

20 On laisse une face du disque en contact avec l'atmosphère humide de l'enceinte, tandis que l'autre est balayée par un courant d'azote sec de débit constant égal à environ 100 ml/mn.

La vapeur d'eau diffuse à travers l'épaisseur e du disque puis est entraînée par le courant d'azote lorsqu'elle atteint la face du disque balayée par le courant d'azote.

25 Quand la quantité de vapeur d'eau entraînée s'est stabilisée (en général au bout de quelques heures) on relie le débit d'azote à un coulomètre afin de mesurer la quantité d'eau q entraînée pendant une durée t fixée (en général comprise entre 10 sec et 10 mn).

On effectue 5 à 6 mesures pour chaque essai et on calcule la valeur moyenne de la perméabilité p, p' à la vapeur d'eau pour une température  $\theta$  et un taux d'hygrométrie donnés :

$$30 \quad p = \frac{q \times 24 \times 60}{t \times S} \quad (\text{exprimée en g/m}^2 \cdot 24 \text{ h})$$

$$35 \quad \text{et } p' = \frac{q \times 24 \times 60 \times e}{t \times S} = p \times e \quad (\text{exprimée en g.mm/m}^2 \cdot 24 \text{ h})$$

40 Les résultats sont réunis dans le Tableau I.

On mesure également la perméabilité à la vapeur d'eau dudit film conformément à la norme NF G 52-019 (exprimée en g/m<sup>2</sup>/24 h) ainsi que la résistance évaporative  $R_{e1}$  conformément à la norme DIN 54-101 Teil 1 (exprimée en m<sup>2</sup>. mbar/W  $\times$  10<sup>3</sup>).

45 Les résultats sont réunis dans le Tableau II.

B. A titre de comparaison, on mesure la perméabilité à la vapeur d'eau d'un film polyuréthane à base polyester d'épaisseur égale à environ 53  $\mu\text{m}$  dans les mêmes conditions qu'en A.

La densité du polyuréthane est égale à 1,19, sa dureté Shore A mesurée selon la norme ASTM D 2240 est égale à 86, et sa plage de fusion est comprise entre 200 et 230 °C.

50 Les résultats sont notés dans le Tableau I.

C. A titre de comparaison, on mesure la perméabilité à la vapeur d'eau d'un film polyuréthane à base polyéther d'épaisseur égale à environ 51  $\mu\text{m}$  dans les mêmes conditions qu'en A.

La densité du polyuréthane est égale à 1,12, sa dureté Shore A mesurée selon la norme ASTM D 2240 est égale à 85 et sa plage de fusion est comprise entre 190 et 220 °C.

55 Les résultats sont notés dans le Tableau I.

D. Dans les mêmes conditions que décrites en A, on réalise un film de même composition qu'en A d'épaisseur égale à environ 30  $\mu\text{m}$ .

On mesure la perméabilité à la vapeur d'eau et la résistance évaporative de ce film dans les mêmes

conditions qu'en A.

Les résultats sont réunis dans le Tableau II.

## 5 EXEMPLE 2

A. On réalise un film à base de polyétherestéramide d'épaisseur égale à environ 75  $\mu\text{m}$  dans les mêmes conditions opératoires que celles décrites dans l'EXEMPLE 1.

Le polyétherestéramide est obtenu par copolycondensation de séquences de PA-12  $\alpha, \omega$  dihydroxylées de  $\overline{Mn} = 2000$ , et de séquences de PTMG  $\alpha, \omega$  dihydroxylées de  $\overline{Mn} = 2000$ .

Le polyétherestéramide est composé de 50 % en poids de PA-12 et de 50 % en poids de PTMG.

On teste la perméabilité à la vapeur d'eau du film précédemment décrit à  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  et à  $38 \pm 1^\circ\text{C}$  de la même façon que dans l'EXEMPLE 1.

Les résultats sont exprimés en g. mm/m<sup>2</sup>. 24h et en g/m<sup>2</sup>.24h et réunis dans le Tableau I.

B. Dans les mêmes conditions que décrites en A, on réalise un film de même composition qu'en A mais d'épaisseur égale à environ 107  $\mu\text{m}$ . On mesure la perméabilité à la vapeur d'eau de ce film dans les mêmes conditions que décrites sous A.

Les résultats sont réunis dans le Tableau I.

C. Dans les mêmes conditions que décrites sous A, on réalise un film de même composition qu'en A mais ayant une épaisseur égale à environ 185  $\mu\text{m}$ . On mesure la perméabilité à la vapeur d'eau de ce film dans les mêmes conditions qu'en A.

Les résultats sont réunis dans le Tableau I.

D. Dans les mêmes conditions que décrites sous A, on réalise un film de même composition mais ayant une épaisseur égale à environ 12  $\mu\text{m}$ .

On mesure la perméabilité à la vapeur d'eau et la résistance évaporative de ce film dans les mêmes conditions que sous A.

Les résultats sont réunis dans le Tableau II.

E. Dans les mêmes conditions que décrites sous A, on réalise un film de même composition mais ayant une épaisseur égale à environ 18  $\mu\text{m}$ .

On mesure la perméabilité à la vapeur d'eau et la résistance évaporative de ce film dans les mêmes conditions que sous A.

Les résultats sont réunis dans le Tableau II.

## 35 EXEMPLE 3

A. On réalise un film à base de polyétherestéramide d'épaisseur égale à environ 30  $\mu\text{m}$  dans les mêmes conditions opératoires que celles décrites dans l'EXEMPLE 1.

Le polyétherestéramide utilisé est obtenu par copolycondensation de séquences de PA-12  $\alpha, \omega$  dicarboxylées de  $\overline{Mn} = 850$ , et de séquences de PTMG  $\alpha, \omega$  dihydroxylées de  $\overline{Mn} = 2000$ .

Le polyétherestéramide est composé de 30 % en poids de séquences polyamides et de 70 % en poids de séquences polyéthers.

On mesure la perméabilité à la vapeur d'eau dudit film et sa résistance évaporative conformément aux normes décrites que dans l'EXEMPLE 1.A.

Les résultats sont réunis dans le Tableau II.

B. Dans les mêmes conditions qu'en A, on réalise un film de même composition qu'en A mais dont l'épaisseur est égale à environ 50  $\mu\text{m}$ .

On mesure la perméabilité à la vapeur d'eau du film ci-dessus et sa résistance évaporative dans les mêmes conditions que celles décrites sous A.

Les résultats sont réunis dans le Tableau II.

## EXEMPLE 4

A. On réalise un film à base de polyétherestéramide d'épaisseur égale à 12  $\mu\text{m}$  dans les mêmes conditions opératoires que celles décrites dans l'EXEMPLE 1.

Le polyétherestéramide utilisé est obtenu par copolycondensation de séquences de PA-12  $\alpha, \omega$  dicarboxylées de  $\overline{Mn} = 2000$ , et de séquences de PTMG  $\alpha, \omega$  dihydroxylées de  $\overline{Mn} = 1000$ .

Le polyétherestéramide est composé de 67 % en poids de séquences polyamides et de 33 % en poids de séquences polyéthers.

On mesure la perméabilité à la vapeur d'eau et sa résistance évaporative conformément aux normes décrites dans l'EXEMPLE 1.A.

5 Les résultats sont réunis dans le Tableau II.

B. Dans les mêmes conditions que décrites sous A, on réalise un film de même composition mais ayant une épaisseur égale à environ 18  $\mu\text{m}$ .

On mesure la perméabilité à la vapeur d'eau et la résistance évaporative de ce film dans les mêmes conditions sous A.

10 Les résultats sont réunis dans le Tableau II.

#### EXEMPLE 5

15 A. On réalise un film à base de polyétherestéramide d'épaisseur égale à 12  $\mu\text{m}$  dans les mêmes conditions opératoires que celles décrites dans l'EXEMPLE 1.

Le polyétherestéramide utilisé est obtenu par copolycondensation de séquences de PA-12  $\alpha, \omega$  dicarboxylées de  $\overline{Mn} = 4000$ , et de séquence de PTMG  $\alpha, \omega$  dihydroxylées de  $\overline{Mn} = 1000$ .

20 Le polyétherestéramide est composé de 80 % en poids de séquences polyamides et de 20 % en poids de séquences polyéthers.

On mesure la perméabilité à la vapeur d'eau et la résistance évaporatrice du film conformément aux normes décrites dans l'EXEMPLE 1.A.

Les résultats sont réunis dans le Tableau II.

25 B. Dans les mêmes conditions que décrites sous A, on réalise un film de même composition mais ayant une épaisseur égale à environ 18  $\mu\text{m}$ .

On mesure la perméabilité à la vapeur d'eau et la résistance évaporative de ce film dans les mêmes conditions sous A.

Les résultats sont réunis dans le Tableau II.

30 C. Dans les mêmes conditions que décrites sous A, on réalise un film de même composition mais ayant une épaisseur égale à environ 30  $\mu\text{m}$ .

On mesure la perméabilité à la vapeur d'eau et la résistance évaporative de ce film dans les mêmes conditions sous A.

Les résultats sont réunis dans le Tableau II.

35

#### EXEMPLE 6

A. On réalise un film à base de polyétherestéramide d'épaisseur égale à 12  $\mu\text{m}$  dans les mêmes conditions opératoires que celles décrites dans l'EXEMPLE 1.

40 Le polyétherestéramide utilisé est obtenu par copolycondensation de séquences de PA-12  $\alpha, \omega$  dicarboxylées de  $\overline{Mn} = 5000$ , et de séquence de PTMG  $\alpha, \omega$  dihydroxylées de  $\overline{Mn} = 650$ . Le polyétherestéramide est composé de 88 % en poids de séquences polyamides et de 12 % en poids de séquences polyéthers.

45 On mesure la perméabilité à la vapeur d'eau et la résistance évaporatrice du film de la même façon que conformément aux normes décrites dans l'EXEMPLE 1.A.

Les résultats sont réunis dans le Tableau II.

B. Dans les mêmes conditions que décrites sous A, on réalise un film de même composition mais ayant une épaisseur égale à environ 18  $\mu\text{m}$ .

50 On mesure la perméabilité à la vapeur d'eau et la résistance évaporative de ce film dans les mêmes conditions que sous A.

Les résultats sont réunis dans le Tableau II.

C. Dans les mêmes conditions que décrites sous A, on réalise un film de même composition mais ayant une épaisseur égale à environ 30  $\mu\text{m}$ .

55 On mesure la perméabilité à la vapeur d'eau et la résistance évaporative de ce film dans les mêmes conditions que sous A.

Les résultats sont réunis dans le Tableau II.

EXEMPLE 7

A. On réalise un film à base de polyétherestéramide d'épaisseur égale à environ 70  $\mu\text{m}$  dans les mêmes conditions opératoires que celles décrites dans l'EXEMPLE 1.

Le polyétherestéramide utilisé est obtenu par copolycondensation de séquences de PA-12  $\alpha,\omega$  dicarboxylées de  $\overline{Mn} = 650$  et de séquences de PEG  $\alpha,\omega$  dihydroxylées de  $\overline{Mn} = 1500$ .

Le polyétherestéramide est composé de 30 % en poids de séquences polyamides et de 70 % en poids de séquences polyéthers.

On mesure la perméabilité à la vapeur d'eau du film précédemment décrit selon le test mis au point par la demanderesse tel que décrit dans l'EXEMPLE 1.A.

Les résultats sont réunis dans le Tableau I.

EXEMPLE 8

A. On réalise un film à base de polyétherestéramide d'épaisseur égale à environ 78  $\mu\text{m}$  dans les mêmes conditions opératoires que celle décrites dans l'EXEMPLE 1.

Le polyétherestéramide utilisé est obtenu par copolycondensation de séquences de PA-12  $\alpha,\omega$  dicarboxylées de  $\overline{Mn} = 1500$ , et de séquences de PEG  $\alpha,\omega$  dihydroxylées de  $\overline{Mn} = 1500$ .

Le polyétherestéramide est composé de 50 % en poids de séquences polyamides et de 50 % en poids de séquences polyéthers.

On mesure la perméabilité à la vapeur d'eau du film selon le test mis au point par la demanderesse décrit que dans l'EXEMPLE 1.A.

Les résultats sont réunis dans le Tableau I.

B. Dans les mêmes conditions qu'en A, on réalise un film de même composition qu'en A mais dont l'épaisseur est égale à environ 18  $\mu\text{m}$ .

On mesure la perméabilité à la vapeur d'eau et la résistance évaporative du film ci-dessus conformément aux normes décrites dans l'EXEMPLE 1.A.

Les résultats sont réunis dans le Tableau II.

C. Dans les mêmes conditions qu'en A, on réalise un film de même composition qu'en A mais dont l'épaisseur est égale à environ 50  $\mu\text{m}$ .

On mesure sa perméabilité et sa résistance évaporative dans les mêmes conditions qu'en B.

Les résultats sont réunis dans le Tableau II.

D. Dans les mêmes conditions qu'en A, on réalise un film de même composition qu'en A mais dont l'épaisseur est égale à environ 100  $\mu\text{m}$ .

On mesure sa perméabilité et sa résistance évaporatrice dans les mêmes conditions qu'en B.

Les résultats sont réunis dans le Tableau II.

EXEMPLE 9

A. On réalise un film à base de polyétherestéramide d'épaisseur égale à environ 100  $\mu\text{m}$  dans les mêmes conditions opératoires que celle décrites dans l'EXEMPLE 1.

Le polyétherestéramide utilisé est obtenu par copolycondensation de séquences de PA-12  $\alpha,\omega$  dicarboxylées de  $\overline{Mn} = 4500$ , et de séquences de PEG  $\alpha,\omega$  dihydroxylées de  $\overline{Mn} = 1500$ .

Le polyétherestéramide est composé de 75 % en poids de séquences polyamides et de 25 % en poids de séquences polyéthers.

On mesure la perméabilité à la vapeur d'eau du film selon le test mis au point par la demanderesse décrit dans l'EXEMPLE 1.A.

Les résultats sont réunis dans le Tableau I.

B. Dans les mêmes conditions qu'en A, on réalise un film de même composition qu'en A mais dont l'épaisseur est égale à environ 18  $\mu\text{m}$ .

On mesure la perméabilité à la vapeur d'eau et la résistance évaporatrice du film ci-dessus selon les normes décrites dans l'EXEMPLE 1.A.

Les résultats sont réunis dans le Tableau II.

C. Dans les mêmes conditions qu'en A, on réalise un film de même composition qu'en A mais dont l'épaisseur est égale à environ 50  $\mu\text{m}$ .

On mesure sa perméabilité et sa résistance évaporatrice dans les mêmes conditions qu'en B.

Les résultats sont réunis dans le Tableau II.

D. A titre de comparaison, on utilise un film polyuréthane à base polyester d'épaisseur égale à environ 100  $\mu\text{m}$  dont on mesure la perméabilité à la vapeur d'eau dans les mêmes conditions que décrites en A.

La densité du polyuréthane est égale à 1,19, sa dureté Shore A mesurée selon la norme ASTM D 2240 est égale à 86, et sa plage de fusion est comprise entre 200 et 230 °C.

Les résultats sont réunis dans le Tableau I.

E. A titre de comparaison, on mesure la perméabilité à la vapeur d'eau d'un film polyuréthane à base polyéther d'épaisseur égale à environ 104  $\mu\text{m}$  dans les mêmes conditions que décrites en A.

La densité du polyuréthane utilisé est égale à 1,12, sa dureté Shore A mesurée selon la norme ASTM D 2240 est égale à 85 et sa plage de fusion est comprise entre 190 et 220 °C.

Les résultats sont réunis dans le Tableau I.

#### EXEMPLE 10

A. On réalise un film à base de polyétheresteramide dans les mêmes conditions opératoires que décrites dans l'EXEMPLE 1 d'épaisseur égale à environ 18  $\mu\text{m}$ .

Le polyétheresteramide est obtenu par copolycondensation de séquences de coPA 6/12 et de séquences de copolyéther PPG/PTMG.

Le coPA 6/12 de  $\overline{Mn}$  = 1300 est constitué de 50 % en poids de PA-6 et de 50 % en poids de PA-12.

Le copolyéther est constitué de 80 % en poids de PPG de  $\overline{Mn}$  = 600 et de 20 % en poids de PTMG de  $\overline{Mn}$  = 650.

Le polyétheresteramide est composé de 66 % en poids de séquences copolyamides et de 34 % en poids de séquences copolyéthers.

On mesure la perméabilité à la vapeur d'eau et la résistance évaporatrice du film selon les normes définies dans l'EXEMPLE 1.A.

Les résultats sont réunis dans le Tableau II.

B. Dans les mêmes conditions qu'en A, on réalise un film de même composition qu'en A mais dont l'épaisseur est égale à environ 30  $\mu\text{m}$ .

On mesure sa perméabilité et sa résistance évaporatrice dans les mêmes conditions qu'en A.

Les résultats sont réunis dans le Tableau II.

#### Mesure de la reprise d'humidité

On réalise des éprouvettes de différents polyétheresteramides de dimensions 1,6 X 40 X 170 mm et l'on teste leur reprise à l'humidité après 24 heures d'immersion dans l'eau à 23 °C.

On teste également la reprise à l'humidité d'éprouvettes de dimensions 50 X 50 X 4 mm après 15 jours à 23 °C sous 50 % d'humidité relative (HR).

Les résultats sont réunis dans le Tableau III et sont exprimés en pourcentages en poids par rapport au poids initial de l'échantillon.



TABLEAU I

EX	EPAISSEUR DU FILM ( $\mu\text{m}$ )	COMPOSITION DU FILM	PERMEABILITE A LA VAPEUR D'EAU			
			à $22 \pm 2^\circ\text{C}$		à $38 \pm 1^\circ\text{C}$	
			$\frac{\text{g}\cdot\text{mm}}{\text{m}^2}\cdot 24\text{ h}$	$\frac{\text{g}}{\text{m}^2}\cdot 24\text{ h}$	$\frac{\text{g}\cdot\text{mm}}{\text{m}^2}\cdot 24\text{ h}$	$\frac{\text{g}}{\text{m}^2}\cdot 24\text{ h}$
1.A	55	Polyéther- esteramide	11,5	209	a	a
1.B (COMPA)	53	Polyuréthane à base polyester	8,5	160	20	408
1.C (COMPA)	51	Polyuréthane à base polyéther	8	157	22	426
2.A	75	Polyéther- esteramide	14	187	46	613
2.B	107	Polyéther- esteramide	14	131	50	463
2.C	185	Polyéther- esteramide	16,5	89	59	322

a = trop perméable (condensation sur les appareils)

TABLEAU I (SUITE)

EX	EPAISSEUR DU FILM ( $\mu\text{m}$ )	COMPOSITION DU FILM	PERMEABILITE A LA VAPEUR D'EAU			
			à $22 \pm 2^\circ\text{C}$		à $38 \pm 1^\circ\text{C}$	
			$\frac{\text{g} \cdot \text{mm}}{\text{m}^2} \cdot 24\text{h}$	$\frac{\text{g}}{\text{m}^2} \cdot 24\text{h}$	$\frac{\text{g} \cdot \text{mm}}{\text{m}^2} \cdot 24\text{h}$	$\frac{\text{g}}{\text{m}^2} \cdot 24\text{h}$
7	70	Polyéther- esteramide	20	286	a	a
8.A	78	Polyéther- esteramide	19,2	246	a	a
9.A	100	Polyéther- esteramide	11,9	119	51	537
9.D (COMPA)	100	Polyuréthane à base polyester	10	100	26	255
9.E (COMPA)	104	Polyuréthane à base polyéther	9,5	91	25	263

a = trop perméable (condensation sur les appareils)

TABLEAU II

EX N *	EPAISSEUR ( $\mu\text{m}$ )	Ret X $10^3$ $\text{m}^2.\text{mbar}/\text{W}$	PERMEABILITE A LA VAPEUR D'EAU $\text{g}/\text{m}^2/24 \text{ h}$
1.A	55	554	1310 *
1.D	30	240	2510 *
2.D	12	458	1430 *
2.E	18	608	1280 *
3.A	30	453	1890 *
3.B	50	758	940 *
4.A	12	580	1180 *
4.B	18	845	830 *
5.A	12	1061	610 *
5.B	18	1901	310 *
5.C	30	1412	580 *
6.A	12	2803	220 *
6.B	18	2804	270 *
6.C	30	3793	1560 *
8.B	18	65	5350
8.C	50	89	4880
8.D	100	172	4180
9.B	18	113	3630
9.C	50	315	2550
10.A	18	644	1000
10.B	30	796	810

\* Forte condensation à la surface d'éprouvette

TABLEAU III

Type de Polyétherestéramide	Reprise d'humidité (%)	
	24 h/eau à 23 ° C	15jrs à 23 ° C 50 % HR
EX 1	1,25	
EX 2	1,12	
EX 3	1,25	
EX 4	0,93	
EX 5	0,51	
EX 6	0,33	
EX 7	109	1,8
EX 8	48	1,4
EX 9	12	0,9
EX 10	3,5	1,3
X	120	4,5
Le polyétherestéramide X est constitué de 50 % en poids de séquences de PA-6 de $\overline{Mn} = 1500$ et de 50 % en poids de séquences de PEG de $\overline{Mn} = 1500$ .		

### Revendications

1. Film élastomère thermoplastique perméable à la vapeur d'eau, caractérisé en ce qu'il est à base de polyétherestéramide, et de préférence de polyéther bloc amide.
2. Film selon la revendication 1, caractérisé en ce que sa reprise à l'humidité après 24 heures d'immersion dans l'eau à 23 ° C est inférieure à 120 % de son poids initial.
3. Film selon la revendication 2, caractérisé en ce que sa reprise à l'humidité est inférieure à 110 % et de préférence inférieure à 50 %.
4. Film selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le polyétherestéramide est un polyéther bloc amide dont les séquences polyéthers contiennent du polyéthylène glycol, homo- ou copolymérisé.
5. Film selon la revendication 4, caractérisé en ce que les séquences polyamides contiennent du PA-11 et/ou du PA-12 et/ou du PA-12,12 homo- ou copolymérisé.
6. Film selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il contient jusqu'à 60 % en poids de charges et additifs divers.
7. Film selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que son épaisseur est inférieure à 250  $\mu\text{m}$ .
8. Film selon la revendication 7, caractérisé en ce que son épaisseur est comprise entre 8 et 150  $\mu\text{m}$ .
9. Film selon la revendication 8, caractérisé en ce que son épaisseur est comprise entre 8 et 100  $\mu\text{m}$ , et de préférence entre 8 et 60  $\mu\text{m}$ .
10. Procédé de fabrication d'un film tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 9 mettant en oeuvre une technique d'extrusion.
11. Articles et objets pourvus de film(s) tel(s) que décrit(s) dans l'une quelconque des revendications 1 à 9, et destinés notamment à être en contact avec le corps humain ou animal tels que vêtements, chaussures, pansements et linges médicaux et/ou chirurgicaux, sièges et notamment sièges automobiles, matériaux de constructions.



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 89 40 3127

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
D,X	EP-A-0 025 828 (CHEMISCHE WERKE HÜLS) * Revendications; page 5, lignes 21-32 *	1-9	C 08 J 5/18
	---		
A	EP-A-0 116 288 (INTERMEDICAT) * Revendications *		
	---		
X	DERWENT WPIL, résumé no. AN-85-125314/21, Derwent Publications Ltd, Londres, GB; & JP-A-62 074 644 (TORAY IND. INC.) 11-04-1985 * Résumé *	1-9	
	---		
D,X	DERWENT WPIL, résumé no. AN-89-027811/04, Derwent Publications Ltd, Londres, GB; & JP-A-63 301 223 (DAICEL CHEM. IND. K.K.) 08-12-1988 * Résumé *	1-9	
	---		
D,X	DERWENT WPIL, résumé no. AN-85-125314/21, Derwent Publications Ltd, Londres, GB; & JP-A-60 063 225 (TORAY IND. INC.) 11-04-1985 * Résumé *	1-9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
	---		
A	FR-A-2 555 186 (DAICEL) * Page 1, lignes 8-25 *	1,9	C 08 J
	-----		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 12-03-1990	Examineur VAN GOETHEM G.A.J.M.
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)

